



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 324 984  
A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88121825.9

51 Int. Cl. 4: **B01J 23/46 , B01J 23/58 ,  
C07C 85/24**

22 Anmeldetag: 29.12.88

<p>30 Priorität: 22.01.88 DE 3801756</p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.07.89 Patentblatt 89/30</p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI</p>	<p>71 Anmelder: BAYER AG D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)</p> <p>72 Erfinder: Immel, Otto, Dr. Immenhofweg 26 D-4150 Krefeld(DE) Erfinder: Schwarz, Hans-Helmut, Dr. Ratherstrasse 90 D-4150 Krefeld 1(DE)</p>
--	---

54 Ruthenium-Katalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin unter Einsatz des Ruthenium-Katalysators.

57 Gegebenenfalls substituiertes Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertes Dicyclohexylamin können durch katalytische Hydrierung von gegebenenfalls substituiertem Anilin gewonnen werden, wobei ein Katalysator eingesetzt wird, der Ruthenium und Palladium enthält, die auf einem Träger angebracht sind, und der weiterhin eine basische Alkalimetallverbindung enthält. Der Katalysator enthält die Edelmetalle in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 5 Gew.-%, und in einem Gewichtsverhältnis Ruthenium zu Palladium wie 1:9-9:1. Die basische Alkalimetallverbindung liegt in einer Menge von 0,1-10 Gew.-% vor. Alle Prozentsätze sind auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen.

**EP 0 324 984 A1**

# Ruthenium-Katalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin unter Einsatz des Ruthenium-Katalysators

Die Erfindung betrifft einen Trägerkatalysator, der Ruthenium und Palladium enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysators und ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertem Dicyclohexylamin durch katalytische Hydrierung von gegebenenfalls substituiertem Anilin unter Einsatz dieses Ruthenium-Katalysators.

5 Es ist bekannt, Cyclohexylamin und andere kernhydrierte Aminoverbindungen durch katalytische Hydrierung von Anilin und anderen aromatischen Aminoverbindungen herzustellen. Als Katalysatoren sind hierfür bekannt: Kobalt-Katalysatoren, die einen basischen Zusatz enthalten (GB 969 542), Raney-Kobalt (JP 68/03180), Ruthenium-Katalysatoren (DE-AS 11 06 319), mit Alkalimetallverbindungen dotierte Ruthenium-Katalysatoren (US 3.636.108) oder Nickelkatalysatoren (DE-PS 805 518).

10 Die meisten der genannten Verfahren werden unter Druck betrieben und ergeben hauptsächlich Cyclohexylamin neben nur wenig Dicyclohexylamin. Das Dicyclohexylamin wird daher vielfach durch andere Verfahren hergestellt, so beispielsweise durch Druckhydrierung von Diphenylamin unter Verwendung eines Ruthenium-Katalysators (DE-AS 11 06 319). Weiterhin entsteht Dicyclohexylamin bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit Cyclohexylamin in Gegenwart eines Palladium/Kohle-Katalysators unter einem Wasserstoffdruck von etwa 4 bar (FR 1.333.692). Das Verfahren der genannten DE-PS 805 518 ist hauptsächlich auf die Gewinnung von Dicyclohexylamin ausgerichtet, arbeitet jedoch mit umständlichen Nebenproduktführungen.

Weitere Nachteile der genannten Verfahren bestehen in zum Teil beträchtlichen Mengen an Cyclohexan-Abfallprodukt sowie in der unbefriedigenden Standzeit der eingesetzten Katalysatoren. Es bestand daher der Wunsch, ein in technischem Maßstab brauchbares Verfahren zu entwickeln, bei welchem der Verlust durch die Bildung von Cyclohexan zurückgedrängt wird und die Standzeit des verwendeten Katalysators verbessert ist, sowie ein Verfahren zu entwickeln, bei dem gemeinsam Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin in Mengen gebildet werden, die je nach dem Bedarf der beiden genannten Stoffe variabel sind.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die genannten Anforderungen durch den Einsatz des im folgenden gekennzeichneten Ruthenium-Trägerkatalysators erfüllt werden.

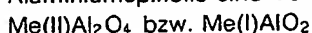
Die Erfindung betrifft demnach Ruthenium und Palladium enthaltende Katalysatoren auf einem Träger, die die Edelmetalle in einer Gesamtmenge von 0,05-5 Gew.-%, bevorzugt 0,1-4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-3 Gew.-% und in einem Gewichtsverhältnis Ruthenium zu Palladium wie 1:9:9:1, bevorzugt 2:8-8:2, besonders bevorzugt 3:7-7:3, enthalten, und die weiterhin 0,1-10 Gew.-%, bevorzugt 0,2-5 Gew.-%, einer basischen Alkalimetallverbindung enthalten, wobei alle Prozentsätze auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind demnach hauptsächlich durch die Kombination von Ruthenium mit Palladium ausgezeichnet. Solche Katalysatoren haben gegenüber den nur Ruthenium enthaltenden Katalysatoren eine beträchtlich erhöhte Standzeit, was für ihren Einsatz im technischen Verfahren unerlässlich ist.

Als basische Alkalimetallverbindungen für die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind beispielsweise die Oxide, Hydroxide, Alkoholate oder Salze schwacher Säuren von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium, bevorzugt die Hydroxide, Alkoholate oder Salze schwacher Säuren von Lithium, Natrium oder Kalium, besonders bevorzugt von Natrium oder Kalium. Schwache Säuren sind beispielsweise Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure und andere Carbonsäuren, deren Alkalisalze alkalisch reagieren und sind in jedem Falle solche, die frei sind von Stickstoff, Halogen, Schwefel und anderen als Gifte für Hydrierkatalysatoren geltenden Elementen. Alkoholate sind beispielsweise solche des Methanols, Ethanols, Propanols, Butanols und anderer Alkohole.

45 Die genannten aktiven Materialien der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind auf einem Träger angeordnet. Beispiele für solche Träger sind Aluminiumoxid, Aluminiumspinell, Aktivkohle, Kieselgur, Bentonit, Bimsstein, Silicagel,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$  sowie Oxide der Seltenen Erden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind bevorzugt auf einem Träger aus  $Al_2O_3$  oder einem Aluminiumspinell angeordnet. Als  $Al_2O_3$  kommen insbesondere die  $\alpha$ - und die  $\gamma$ -Modifikationen in Frage. Aluminiumspinelle sind Verbindungen der Formel



in denen

$Me(II)$  ein zweiwertiges Metallkation des Eisens, Zinks, Nickels, Kupfers, Kobalts, Cadmiums, Magnesiums oder anderer, bevorzugt des Magnesiums, und  $Me(I)$  ein einwertiges Kation, beispielsweise Lithium

(Lithium-Aluminium-Spinell), ist. Das Aluminium in den Spinellen kann teilweise durch dreiwertiges Eisen, Chrom oder Mangan ersetzt sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann so vorgegangen werden, daß auf einen der genannten Träger, bevorzugt auf ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder einen Aluminiumspinell in Form von Strangpreßlingen, Pillen oder Kugeln mit Abmessungen von etwa 2-10 mm die genannten Edelmetalle in Form geeigneter Salze, sowie die alkalisch reagierenden Alkalimetallverbindungen in getrennten Vorgängen aufgetragen werden und nach jedem getrennten Auftragen getrocknet wird. Das Trocknen geschieht in bekannter Weise, beispielsweise bei  $100-140^\circ\text{C}$  und vermindertem bis normalem Druck, etwa bei 1-1000 mbar, vielfach 10-500 mbar, beispielsweise bei Wasserstrahlvakuum. In bevorzugter Weise wird hierbei von wäßrigen Lösungen zum Auftragen ausgegangen. Grundsätzlich kommen jedoch auch alkoholische Lösungen oder Lösungen in niederen Carbonsäuren oder niederen Aminen in Frage, sofern die vorgesehenen Salze der Edelmetalle bzw. die basischen Alkalimetallverbindungen darin löslich sind.

Geeignete Salze der Edelmetalle sind beispielsweise ihre Chloride, Nitrate, Acetate. Unabhängig davon, ob das Auftragen der alkalisch reagierenden Alkalimetallverbindungen vor oder nach dem Auftragen der Edelmetallsalze durchgeführt wird, werden die Edelmetalle beim Zusammentreffen mit den alkalisch reagierenden Alkalimetallverbindungen auf dem Träger in Form ihrer Oxide oder Hydroxide ausgefällt. Nach der abschließenden Trocknung steht der erfindungsgemäße Katalysator zur Verfügung. Er wird in bevorzugter Weise im Reaktor vor seinem Einsatz durch Behandlung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur aktiviert. Eine solche erhöhte Temperatur liegt beispielsweise bei  $120-400^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei  $150-380^\circ\text{C}$ .

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können in hervorragender Weise zur Kernhydrierung von Anilin verwendet werden. Diese Hydrierung kann in überraschender Weise in einer Gasphasenreaktion bei vermindertem Druck, Normaldruck oder nur mäßig erhöhtem Druck, also im wesentlichen drucklos, durchgeführt werden. Damit sind die mechanischen Anforderungen an die erforderlichen technischen Apparaturen und damit ihr Herstellungspreis erheblich zu erniedrigen. Das bei dieser Kernhydrierung von Anilin entstehende Gemisch von Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin kann weiterhin in überraschender Weise in seinem Verhältnis zueinander durch die Wahl der Reaktionstemperatur gesteuert werden.

Die Erfindung betrifft damit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertem Dicyclohexylamin durch Hydrierung von gegebenenfalls substituiertem Anilin in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Ruthenium und Palladium enthaltenden Katalysator auf einem Träger einsetzt, der die Edelmetalle in einer Gesamtmenge von 0,05-5 Gew.-% und in einem Gewichtsverhältnis Ruthenium zu anderen Platinmetallen wie 1:9-9:1 enthält und der weiterhin 0,1-10 Gew.-% einer alkalisch reagierenden Alkalimetallverbindung enthält, wobei alle Prozentsätze auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind, und die Hydrierung bei  $150$  bis  $220^\circ\text{C}$  und einem Druck von 0,5-10 bar, bevorzugt 0,5 bis 4 bar, besonders bevorzugt 0,7 bis 2 bar durchführt.

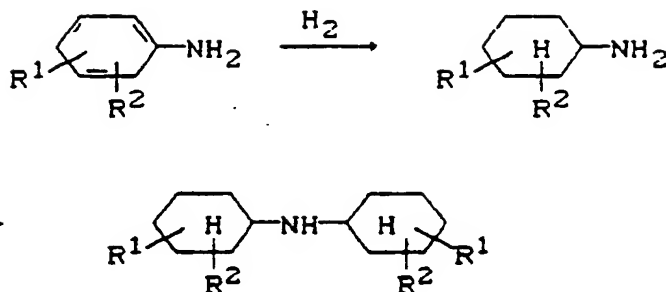
Im Rahmen dieses erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Anteil an Dicyclohexylamin erhöht, wenn eine niedrigere Temperatur innerhalb des genannten Bereiches gewählt wird.

In einer dem Fachmann bekannten Weise wird weiterhin der untere Teil des gesamten Temperaturbereiches vornehmlich niedrigeren Drücken im genannten Bereich zugeordnet und umgekehrt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Katalysatorbelastung von 0,05-2 kg, bevorzugt 0,1-0,5 kg Anilin pro Liter Katalysator und Stunde eingestellt.

Eine geringe Veränderung des erzielten Anteils an Dicyclohexylamin durch etwa veränderte Aktivität des Katalysators im Laufe längerer Reaktionsperioden kann durch ein geringes Nachstellen der Reaktionstemperatur oder der anderen genannten Parameter ausgeglichen werden. Das gewünschte Verhältnis von Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin kann anhand der Analytik des Reaktionsgemisches einfach verfolgt werden.

Als Einsatzmaterialien kommen im Sinne der folgenden Reaktionsgleichung Anilin und substituierte Aniline in betracht, die zu den korrespondierenden Cyclohexylaminen und Dicyclohexylaminen umgesetzt werden:



Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> haben unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy. Beispiele für die genannten Alkyl- bzw. Alkoxy substituenten sind: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder Isobutoxy. In bevorzugter Weise haben die genannten Substituenten 1-2 C-Atome, besonders bevorzugt handelt es sich um Methyl bzw. Methoxy. In weiterhin bevorzugter Weise hat einer der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die Bedeutung Wasserstoff, während der andere Substituent Alkyl bzw. Alkoxy im genannten Umfang bedeutet. In besonders bevorzugter Weise richtet sich das erfindungsgemäße Verfahren auf die Kernhydrierung von nicht-substituiertem Anilin.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden 1-100 Normliter Wasserstoff pro 1 g Anilin, bevorzugt 1-50 Normliter H<sub>2</sub>, eingesetzt.

Cyclohexylamine und Dicyclohexylamine des genannten Bedeutungsumfanges finden Verwendung zur Herstellung von Alterungsschutzmitteln für Kautschuke und Kunststoffe, als Korrosionsschutzmittel, sowie als Vorprodukte für Pflanzenschutzmittel und Textilhilfsmittel.

Das im Bereich niedriger Drücke durchführbare erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertem Dicyclohexylamin eignet sich weiterhin in hervorragender Weise zur direkten Kombination mit einem ebenfalls im Bereich niedriger Drücke durchführbaren Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Diphenylamin aus den erfindungsgemäß herstellbaren gegebenenfalls substituierten Dicyclohexylaminen.

Ein solches Verfahren zur Herstellung von Diphenylamin kann bei 250-450 °C und einem Druck von 1-10 bar durchgeführt werden, wobei man als Katalysator einen solchen einsetzt, der Rhodium und mindestens ein anderes Platinmetall aus der Gruppe Palladium, Platin und Iridium enthält, welche auf einem mit Chrom und Mangan behandelten Träger aus der Gruppe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Aluminiumspinel angeordnet sind. Ein solcher Katalysator enthält die Edelmetalle in einer Gesamtmenge von 0,05-5 Gew.-%, bevorzugt 0,05-4 Gew.-% besonders bevorzugt 0,1-3 Gew.-%; der Gewichtsanteil des Rhodiums an der Gesamtmenge der Edelmetalle beträgt 10-90 %, bevorzugt 15-80 %, besonders bevorzugt 20-70 %. Ein solcher Katalysator enthält weiterhin Zusätze von 1-6 Gew.-% eines Alkalihydroxids und 1-6 Gew.-% eines Alkalimetallsulfats. Alle genannten Prozentsätze sind auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen.

Bei der Kombination des erfindungsgemäßen Verfahrens und des zuletzt genannten Verfahrens zur Herstellung von Diphenylamin wird das erfindungsgemäß erhaltene Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertem Dicyclohexylamin eingesetzt; dieses einzusetzende Gemisch kann weiterhin N-Cyclohexyl-anilin enthalten. Dieses dem erfindungsgemäßen Verfahren entstammende Gemisch für die Herstellung von Diphenylamin wird mit Hilfe eines inerten Trägergasstromes, beispielsweise eines N<sub>2</sub>-oder H<sub>2</sub>-Stromes, an den für die Diphenylamin-Herstellung genannten, Rhodium enthaltenden Katalysator gebracht. Damit ist es möglich, den aus der erfindungsgemäßen Herstellung von Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin stammenden überschüssigen Wasserstoff als ein solches Trägergas zu benutzen.

In weiterhin bevorzugter Weise können die Stufen der erfindungsgemäßen Hydrierung von Anilin zum Gemisch Cyclohexylamin/Dicyclohexylamin und die Stufe der Diphenylamin-Herstellung apparativ so zusammengefaßt werden, daß in einem Reaktor mit zwei hintereinanderliegenden Schichten der oben beschriebenen Ruthenium- bzw. Rhodium-Katalysatoren Anilin in Gegenwart von Wasserstoff zunächst erfindungsgemäß umgesetzt wird und dann das dabei entstehende Gemisch direkt an der zweiten Katalysatorschicht zu Diphenylamin weiter umgesetzt wird. Das nach der Abtrennung des gewünschten Diphenylamins verbleibende Reaktionsgemisch kann dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder zugeführt werden. Es kann bei einer solchen Rückführung sinnvoll sein, einen Teil des bei der Hydrierung von Anilin zum Gemisch Cyclohexylamin/Dicyclohexylamin entstehenden Ammoniaks auszuwaschen oder durch Kom-

pression auszukondensieren. Eine solche Entfernung von Ammoniak ist dem Fachmann im Prinzip bekannt.

### Beispiel 1

500 g eines handelsüblichen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer spezifischen Oberfläche von  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  und einen Kugeldurchmesser von 2 bis 6 mm wurden mit einer Lösung getränkt, die aus 20 g NaOH und 170 g Wasser hergestellt wurde. Das getränkte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde bei  $120^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum getrocknet. 100 g des so behandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden mit einer Lösung getränkt, die aus 1,50 g  $\text{RuCl}_3$ , 1,17 g  $\text{PdCl}_2$  und 30 g Wasser hergestellt worden war. 30 ml (23,1 g) des bei  $120^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum nochmals getrockneten Katalysators werden 24 Stunden in einem Wasserstoffstrom von 10 l/h bei  $200^\circ\text{C}$  aktiviert. Durch diesen Katalysator, der sich in einen senkrecht angeordneten 17 mm weiten Reaktionsrohr befand, wurden pro Stunde 4,07 g Anilin zusammen mit 20 l Wasserstoff geleitet. Im Laufe einer Versuchsdauer von über 4000 Stunden wurde die Reaktionstemperatur zwischen  $160$  und  $200^\circ\text{C}$  variiert. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde kondensiert und in verschiedenen Zeitabständen analysiert. Dabei wurden in Abhängigkeit von den Betriebsstunden des Katalysators und der Reaktionstemperatur folgende Zusammensetzung des Reaktionsproduktes gefunden:

Versuchsdauer:	612h	3043 h	3272 h	4175 h
Cyclohexylamin	19,3	21,6	20,5	17,2 %
Dicyclohexylamin	80,3	66,8	76,2	81,9 %
N-Cyclohexylanilin	0,1	2,0	0,8	- %
Anilin	0,1	9,3	2,4	0,8 %
Nebenprodukte	0,2	0,3	0,1	0,1 %
Reaktionstemp.	160	200	180	$160^\circ\text{C}$

### Beispiel 2

In diesem Beispiel diene Anilin als Ausgangsverbindung für die Herstellung von Diphenylamin. Benutzt wurden hierbei zwei übereinanderstehende Reaktionsrohre (innerer Durchmesser = 17 mm), die jeweils mit verschiedenen Katalysatoren gefüllt waren und auch auf verschiedenen Temperaturen gehalten wurden. In dem ersten (oberen) Reaktionsrohr befanden sich 30 ml eines Katalysators aus Ru (0,5 %) und Pd (0,5 %) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der mit 4 % NaOH versetzt worden war.

Diese Katalysatorschicht wurde auf  $180^\circ\text{C}$  gehalten.

Dieser Katalysator war wie folgt hergestellt worden:

500 g eines handelsüblichen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kugeldurchmesser: 2-5 mm) mit einer spezifischen Oberfläche von  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  wurde mit einer Lösung von 20 g NaOH in 170 ml Wasser getränkt und anschließend getrocknet. 100 g des so behandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde mit einer Lösung von 2,5 g  $\text{RuCl}_3$  und 0,83 g  $\text{PdCl}_2$  in 30 ml Wasser getränkt, anschließend bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und danach 2 Std. bei  $250^\circ\text{C}$  im Wasserstoffstrom aktiviert.

Das Reaktionsrohr mit dem in dieser Art hergestellten Katalysator war mit einem zweiten Rohr verbunden, in dem sich 30 ml eines Katalysators befanden, der wie folgt hergestellt worden war: 50 g eines mit Chrom und Mangan gemäß EP-Anmeldung 0 208 933, Beispiel 1, beaufschlagten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden in einem Rundkolben mit einer Lösung von 0,66 g  $\text{RhCl}_3$  und 0,83 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in 15 ml Wasser gleichmäßig getränkt. Die feuchten Katalysatorpellets wurden bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und danach mit einer Lösung von 1,46 g NaOH in 15 ml Wasser erneut getränkt und wieder getrocknet. Anschließend wurden die Pellets mit einer Lösung von 1,5 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in 15 ml Wasser nochmals getränkt und wieder getrocknet. Dieser Katalysator wurde auf einer Temperatur von  $380^\circ\text{C}$  gehalten. In die so hintereinandergeschalteten Reaktionsrohre wurden im Verlauf von 21,5 h 90 g Anilin zusammen mit 10 l  $\text{H}_2$ /h geleitet. Das aus dem zweiten Reaktionsrohr ausströmende Reaktionsprodukt wurde kondensiert und analysiert. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Diphenylamin:	60,4 %
Cyclohexylamin:	0,4 %
N-Cyclohexylanilin:	6,3 %
Anilin:	32,3 %
Nebenprodukte:	Rest

Das nach Abtrennung des Diphenylamins verbleibende Gemisch wurde recycliert.  
Das nicht kondensierte Abgas wurde nach Entfernung eines Teils des  $\text{NH}_3$  ebenfalls recycliert.

### Beispiel 3

200 g eines handelsüblichen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einer spezifischen Oberfläche von  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem Kugeldurchmesser von 2-6 mm wurden mit einer Lösung, die aus 3,0 g  $\text{RuCl}_3$  und 49 g Wasser hergestellt wurde, getränkt. Der so imprägnierte Katalysatorträger wurde bei  $120^\circ\text{C}$  unter Wasserstrahlvakuum getrocknet und anschließend 3 Stunden bei  $350^\circ\text{C}$  im Wasserstoffstrom reduziert. Danach wurde der Katalysator mit einer Lösung getränkt, die aus 8 g  $\text{NaOH}$  und 49 g Wasser hergestellt wurde.

40 ml (32,6 g) des bei  $120^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum getrockneten Katalysators wurden zur Hydrierung von Anilin in der Gasphase eingesetzt. Es wurden pro Stunde 4,22 g Anilin zusammen mit 20 l  $\text{H}_2$  durch die Katalysatorschicht bei  $180^\circ\text{C}$  geleitet. Das in 324 Stunden erzeugte Reaktionsprodukt hatte die unter Spalte A aufgeführte Zusammensetzung:

	A	B
Cyclohexylamin	16,7	35,0
Dicyclohexylamin	0,9	63,8
N-Cyclohexylanilin	5,9	0,6
Anilin	75,9	0,3
Nebenprodukte	0,6	0,3

Die unter Spalte B angeführte Produktzusammensetzung erbrachte hingegen 40 ml (32,6 g) eines Katalysators, der in völlig gleicher Weise hergestellt wurde, aber eine Kombination von Ru mit Pd enthielt. Zu seiner Herstellung wurden 200 g des gleichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer wäßrigen Lösung getränkt, die 2,35 g  $\text{PdCl}_2$  und 3,0 g  $\text{RuCl}_2$  enthielt. Die weitere Herstellung des Katalysators war völlig identisch mit der des Ru-Katalysators, der zunächst benutzt wurde und das unter A angeführte Hydrierergebnis brachte.

### Ansprüche

1. Ruthenium und Palladium enthaltender Katalysator auf einem Träger, der die Edelmetalle in einer Gesamtmenge von 0,05-5 Gew.-%, bevorzugt 0,1-4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-3 Gew.-% und in einem Gewichtsverhältnis Ruthenium zu Palladium wie 1:9-9:1, bevorzugt 2:8-8:2, besonders bevorzugt 3:7-7:3 enthält und der weiterhin 0,1-10 Gew.-%, bevorzugt 0,2-5 Gew.-% einer basischen Alkalimetallverbindung enthält, wobei alle Prozentsätze auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind.

2. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Träger ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder ein Aluminiumspinell ist.

3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er vor seinem Einsatz mit Wasserstoff bei  $120\text{-}400^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $150\text{-}380^\circ\text{C}$ , behandelt wird.

4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einen Träger die Edelmetalle und die alkalisch reagierende Alkalimetallverbindung getrennt aufträgt und nach jedem Auftragen trocknet.

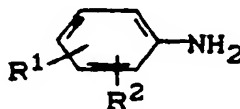
5. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertem Dicyclohexylamin durch Hydrierung von gegebenenfalls substituiertem Anilin in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Ruthenium und Palladium enthaltenden Katalysator auf einem Träger, der die Edelmetalle in einer Gesamtmenge von 0,05-5 Gew.-% und einem Gewichtsverhältnis Ruthenium zu Palladium wie 1:9-9:1 enthält und der weiterhin 0,1-

10 Gew.-% einer alkalisch reagierenden Alkalimetallverbindung enthält, wobei alle Prozentsätze auf das Gesamtgewicht des Katalysators bezogen sind, einsetzt und die Hydrierung bei 150-220 °C und einem Druck von 0,5-10 bar, bevorzugt 0,5-4 bar, besonders bevorzugt 0,7-2 bar durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung des Anteils an Dicyclohexylamin eine niedrigere Temperatur innerhalb des Bereiches von 150-220 °C wählt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Katalysatorbelastung von 0,05-2 kg, bevorzugt 0,1-0,5 kg Anilin pro Liter Katalysator und Stunde einstellt.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anilin der Formel



einsetzt, in der  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator einsetzt, dessen Träger ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ein Aluminiumspinell ist.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 12 1825

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 23, 6. Dezember 1976, Zusammenfassung Nr. 176953g, Columbus, Ohio, US; & SU-A-520 346 (ALL-UNION SCIENTIFIC-RESEARCH AND DESIGN INTITUTE OF MONOMERS) 05-07-1976 * Zusammenfassung *	1,5	B 01 J 23/46 B 01 J 23/58 C 07 C 85/24
X	US-A-4 496 666 (PESA et al.) * Zusammenfassung; Spalten 4-7; Beispiele 1-4; Ansprüche 1-15 *	1-3	
A	GB-A-2 023 020 (SISAS)		
A	US-A-4 070 399 (BUTTE, Jr.)		
A	US-A-3 697 449 (BRAKE)		
D,A	DE-A-1 106 319 (ABBOT LABORATORIES)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 01 J C 07 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-04-1989	Prüfer LO CONTE C.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EP0 FORM 1503 03.82 (P0403)